

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/085023 A1

(51) 国際特許分類: C08G 18/65, C08L 75/04,  
B29C 41/18, B60R 21/20, B60K 37/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04469

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 8 日 (08.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-108466 2002 年 4 月 10 日 (10.04.2002) JP  
特願2002-108467 2002 年 4 月 10 日 (10.04.2002) JP  
特願2002-226743 2002 年 8 月 2 日 (02.08.2002) JP  
特願2003-99710 2003 年 4 月 2 日 (02.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化  
成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES,

LTD.) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋  
野本町11番地の1 Kyoto (JP). トヨタ自動車株式会社  
(TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP];  
〒471-8571 愛知県 豊田市 トヨタ町 1 Aichi (JP).

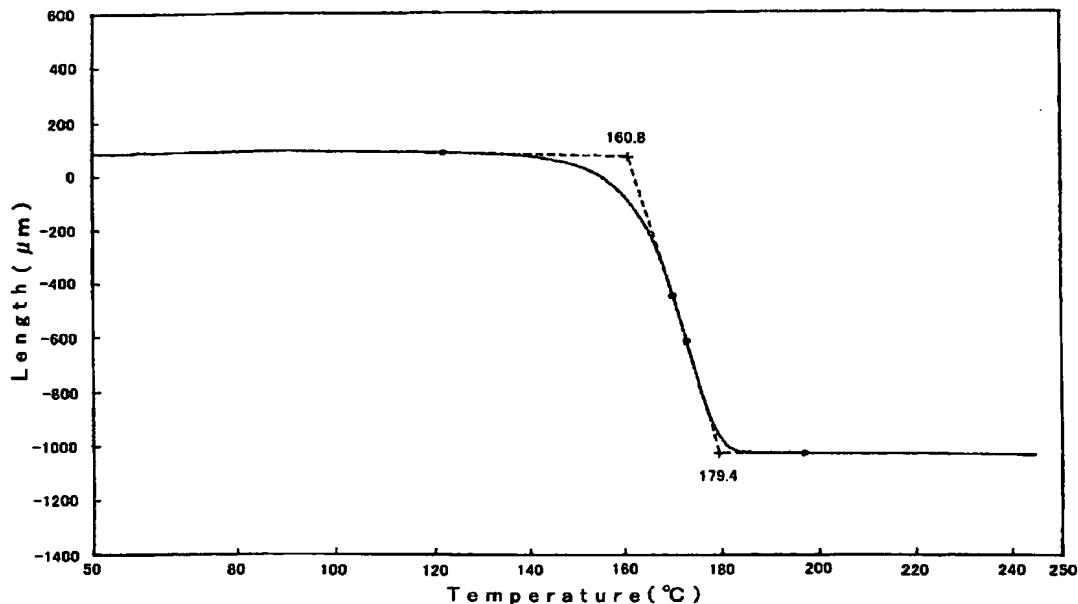
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤林 慎也 (FU-  
JIBAYASHI, Shinya) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市  
東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式  
会社内 Kyoto (JP). 大森 英樹 (OMORI, Hideki) [JP/JP];  
〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番  
地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 西岡 尚  
吾 (NISHIOKA, Shogo) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都  
市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株  
式会社内 Kyoto (JP). 竹内 啓人 (TAKEUCHI, Shigeto)  
[JP/JP]; 〒471-8571 愛知県 豊田市 トヨタ町 1 ト

[続葉有]

(54) Title: POLYURETHANE RESIN BASED SLUSH MOLDING MATERIAL

(54) 発明の名称: ポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料



(57) Abstract: A slush molding material which comprises a polyurethane resin (A) exhibiting a difference between a softening starting temperature and a softening completion temperature as measured by the thermomechanical analysis penetration method of 0 to 30°C and a softening starting temperature of 135 to 200°C, wherein the resin (A) has a hard segment comprising a diisocyanate having a symmetrical structure and a low molecular weight diamine having a symmetrical structure and/or a low molecular weight diol and having a number average molecular weight of 200 to 2000 in a content of 5 to 50 wt %, and has a soft segment comprising a high molecular weight diol having a number average molecular weight of

[続葉有]



WO 03/085023 A1



ヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 野村 真人 (NO-MURA, Mahito) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県 豊田市 トヨタ町 1 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 古谷 信也 (FURUTANI, Shinya); 〒530-0003 大阪府 大阪市 北区堂島二丁目 1 番 2 7 号 古谷内外特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

500 to 5,000, has an aromatic ring content of 35 wt % or less, and has an aromatic ring content of x and a urea group content of y satisfying the formula:  $-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6$ . The slush molding material exhibits improved melting property in slush molding and also is excellent in thermal resistance.

(57) 要約: 熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差が  $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$  であり、かつ軟化開始温度が  $135 \sim 200^{\circ}\text{C}$  である熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) からなる、スラッシュ成形時の溶融性を改良し、かつ、耐熱性に優れたスラッシュ成形用材料である。前記樹脂 (A) は、対称構造を有するジイソシアネートと、対称構造を有する低分子ジアミン、及び／又は、低分子ジオールとから構成される数平均分子量が  $200 \sim 2000$  のハードセグメントの含有量が  $5 \sim 50$  重量%であり、数平均分子量が  $500 \sim 5000$  の高分子ジオールからなるソフトセグメントを有し、芳香環含量が  $35$  重量%以下であり、芳香環含量 x とウレア基含量 y とが  $-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6$  を満たす。

## 明 細 書

## ポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料

## 5 技術分野

本発明はスラッシュ成形用材料、特に自動車内装用に有用なスラッシュ成形用材料に関する。

## 背景技術

- 10 従来、芯地との接着性、耐水洗濯性、及び耐ドライクリーニング性を改良するために、熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差、及び軟化開始温度を特定の範囲にした熱可塑性ポリウレタン樹脂からなるホットメルト接着剤が提案されており、これをスラッシュ成形用材料にも用いられる旨述べられている。（例えば特許第2984921号公報
- 15 参照）

- しかし、スラッシュ成形用材料、特に自動車内装に好適に適用できる材料としては耐熱性、外観に優れた成形体が得られること、耐摩耗性に優れていること等の条件を満たすことが望ましく、ポリウレタン系材料に着目した場合、これら特性を満足するスラッシュ成形用材料は未だ知られてい
- 20 ない。

- 一方、エアバッグが内部に配設されたインストルメントパネルには、所要時にエアバッグを展開させるためのティアラインがエアバッグドア部に設けられている。このティアラインは、従来のパネルではドア部の開裂が容易なようにパネル表皮の表裏両方から入れられるが、外部の意匠面に表
- 25 れると美観を損ねるため、ティアラインが意匠面に表れないように表皮の裏面にのみ形成する等の工夫をされたエアバッグドア部を一体に有するイ

ンストルメントパネルが提案されている。

しかし、該インストルメントパネルに従来のパネルに使用されている軟質のポリ塩化ビニル系粉末材料を使用すると、可塑剤の経時的な揮散による樹脂の脆化、収縮が起こるので、エアバッグ展開時にティアライン以外  
5 の部分においても開裂が起きてしまう。このような問題点に対応するために適度に架橋された熱可塑性ポリウレタン樹脂材料が提案されている（例えば、特開 2 0 0 1 - 4 0 0 5 6 号公報）。しかしながら、上記提案によって問題点が充分改善されたとは言い難い。

従って、本発明は、スラッシュ成形時の熔融性を改良し、かつ、耐熱性  
10 に優れたスラッシュ成形用材料を提供することを目的とする。

また本発明は、ティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有するインストルメントパネルにおいて、広い使用条件においてエアバッグ展開時にティアラインに沿って開裂が起き、その他の部分で開裂が起きにくい表皮成形に適したスラッシュ成形用材料を提  
15 供することを目的とする。

#### 発明の開示

すなわち本発明は、熱可塑性ポリウレタン樹脂（A）（以下樹脂（A）ともいう）からなり、該樹脂（A）の熱機械分析針入方式による軟化開始  
20 温度と軟化終了温度（以下それぞれ  $ST_i$  及び  $ST_e$  と略記）の差（以下  $\Delta ST$  と略記）が  $0 \sim 30^\circ\text{C}$  であり、かつ  $ST_i$  が  $135 \sim 200^\circ\text{C}$  であるスラッシュ成形用材料である。前記樹脂（A）としては、対称構造を有するジイソシアネート（a 1）と、対称構造を有する低分子ジアミン（a 2）、及び、低分子ジオール（a 3）からなる群から選択される少なくとも  
25 も 1 種とから構成される数平均分子量が  $200 \sim 2000$  のハードセグメント（A 1）と、数平均分子量が  $500 \sim 5000$  の高分子ジオール（a

4) からなるソフトセグメント (A 2) とを有するポリウレタン樹脂であり、樹脂中のハードセグメントの含有量が 5 ~ 50 重量%であり、樹脂中の芳香環含量が 35 重量%以下であり、芳香環含量とウレア基含量とが以下の関係式 (i) を満たすものが好ましい。

$$5 \quad -0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6 \quad (i)$$

式中、 $x$  は樹脂 (A) 中の芳香環含量 (重量%)、 $y$  は樹脂 (A) 中のウレア基含量 (重量%) を表す。

本発明の成形用材料は、さらに、可塑剤 (B)、内部離型剤 (C)、添加剤 (D) を含むことができる。

10 また本発明は、該成形用材料を加熱成形してなる成形体；該成形用材料を加熱成形してなる自動車内装用スラッシュ成形表皮；該成形表皮からなる自動車内装材でもある。

さらに本発明は、該成形用材料を加熱成形する工程、及び、上記工程で得られた成形物に、エアバッグドア部開裂用のティアラインを意匠面に表  
15 れないように形成する工程、からなる、開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有する自動車用インストルメントパネル表皮の製造方法でもある。

#### 図面の簡単な説明

20 図 1 は、実施例 1 で使用のウレタン樹脂粉末 (F 1) の TMA チャートを示す。

図 2 は、比較例 3 で使用のウレタン樹脂粉末 (F 8) の TMA チャートを示す。

25 発明を実施するための最良の形態

本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) は、S T i (測定条件：

昇温速度 5℃/分、荷重 5 g、針直径 0.5 mm) が、135～200℃、好ましくは 145～180℃、さらに好ましくは 150～170℃である。135℃未満では表皮の耐熱性が悪化し、200℃を超えると成形温度における熱溶解性が悪くなる。

- 5      また熱機械分析針入方式による  $\Delta S T$  は、0～30℃、好ましくは 2～27℃、さらに好ましくは 3～25℃である。30℃を超えると溶解性及び耐熱性の両立ができない。このような小さい  $\Delta S T$  の樹脂はシャープメルト性を有する。

10      上記熱機械分析針入方式は、例えば、斎藤安俊著「物質科学のための熱分析の基礎」[1990年共立出版発行] 350頁や日本熱測定学会編「新熱分析の基礎と応用」[(株)リアライズ社発行] 68頁に記載された方法であり、また、特開平10-259369号公報に記載された方法である。

15      本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)としては、例えば、対称構造を有するジイソシアネート(a1)と、対称構造を有する低分子ジアミン(a2)、及び、低分子ジオール(a3)からなる群から選択される少なくとも1種とから構成される数平均分子量(以下Mn)が200～2000のハードセグメント(A1)と、Mnが500～5000の高分子ジオール(a4)からなるソフトセグメント(A2)とを有するポリウ  
20      レタン樹脂であり、該ポリウレタン樹脂中のハードセグメントの含有量が5～50重量%であり、該ポリウレタン樹脂中の芳香環含量が35重量%以下であり、芳香環含量とウレア基含量とが以下の関係式(i)を満たすポリウレタン樹脂が好ましい。

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6 \quad (i)$$

25      式中、xはポリウレタン樹脂中の芳香環含量(重量%)、yはポリウレタン樹脂中のウレア基含量(重量%)を表す。

本明細書中、対称構造を有するとは、化合物の平面化学構造式が線対称構造を有することを意味する。

1. 対称構造を有するジイソシアネート (a 1)

ジイソシアネート (a 1) としては、例えば、炭素数 (N C O 基中の炭素を除く。以下同様) 2 ~ 18 の脂肪族ジイソシアネート、例えば 1, 2-エチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート (以下 H D I と略記する。)、1, 8-オクタメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカメチレンジイソシアネート等; 炭素数 4 ~ 15 の脂環式ジイソシアネート、例えば 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (以下水添 M D I と略記する。)、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート等; 炭素数 8 ~ 15 の芳香脂肪族ジイソシアネート、例えば p-キシリレンジイソシアネート、 $\alpha, \alpha, \alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等; 炭素数 6 ~ 18 の芳香族ジイソシアネート、例えば 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等; 炭素数 3 ~ 17 のカーボネート系ジイソシアネート、例えばビス (2-イソシアナトエチル) カーボネート等; 及びこれらのジイソシアネートの対称構造を有する変性物 (ウレタン基、カルボジイミド基、ウレア基、ウレトジオン基、オキサゾリドン基含有対称構造の変性物等); ならびにこれらの 2 種以上の混合物等を挙げることができる。

これらのうち好ましいものは、1, 2-エチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカメチレンジイソシアネート、ビス (2-イソシアナトエチル) カーボネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、 $\alpha, \alpha, \alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、

イソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである。  
特に好ましくは水添MDI及びHDIであり、HDIが更に好ましい。

非対称構造のジイソシアネート(a 1') (例えば、イソホロンジイソ  
シアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等)を上記ジイ  
5 ソシアネート(a 1)と併用することもできる。非対称構造のジイソシア  
ネート(a 1')の使用量は溶融性の観点からモル比で(a 1')/(a  
1)が0.25以下が好ましい。

2. 対称構造を有する低分子ジアミン(a 2) (以下ジアミン(a 2)と  
もいう)

10 ジアミン(a 2)としては、例えば、炭素数2~18の直鎖アルキレン  
ジアミン、例えば1, 2-エチレンジアミン、1, 4-テトラメチレンジ  
アミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン(以下HDAと略記)、1, 8  
-オクタメチレンジアミン、1, 12-ドデカメチレンジアミン等; 炭素  
数4~15の脂環式ジアミン、例えば4, 4'-ジシクロヘキシルメタン  
15 ジアミン(以下水添MDAと略記)、シクロヘキサ-1, 4-ジアミン  
等; 炭素数8~15の芳香脂肪族ジアミン、例えばp-キシリレンジアミ  
ン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジアミン等; 炭素数6  
~18の芳香族ジアミン、例えば4, 4'-ジアミノ-ジフェニルメタン  
等; 炭素数3~17のカーボネート系ジアミン、例えばビス(2-アミノ  
20 エチル)カーボネート等; ポリオキシエチレンジアミン(分子量500以  
下)等; ポリオキシテトラメチレンジアミン(分子量500以下); 及び  
これらの2種以上の混合物等が挙げられる。

これらのうち好ましくは、炭素数2~18の直鎖アルキレンジアミン、  
ビス(2-アミノエチル)カーボネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメ  
25 タンジアミン、シクロヘキサ-1, 4-ジアミン、p-キシリレンジア  
ミン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジアミン及び4, 4'



ージアミノージフェニルメタンである。更に好ましくはエチレンジアミン、水添MDA及びHDAであり、HDAが特に好ましい。

上記ジイソシアネート(a1)と上記ジアミン(a2)の組み合わせとしては、ジアミン(a2)の残基(アミノ基を除いた)が、ジイソシアネート(a1)の残基(イソシアネート基を除いた)と同一構造を有するのが好ましい。例えば、HDIとHDA；ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネートとビス(2-アミノエチル)カーボネート；水添MDIと水添MDA；シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネートとシクロヘキサン-1,4-ジアミン；p-キシリレンジイソシアネートとp-キシリレンジアミン； $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートと $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジアミン；4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと4,4'-ジアミノージフェニルメタン等の組み合わせである。

非対称構造のジアミン(a2') (例えば、イソホロンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン等)を上記ジアミン(a2)と併用することもできる。ジアミン(a2')の使用量は溶融性の観点からモル比で(a2')/(a2)が0.25以下が好ましい。

上記ジアミン(a2)はケチミンの形で使用してもよい。ケチミンとしては、例えば、ジアミンと炭素数3~6のケトン類[アセトン、メチルエチルケトン(以下MEKと略記)、メチルイソブチルケトン等]とを反応させてなるケチミンが挙げられる。

### 3. 低分子ジオール(a3)

低分子ジオール(a3)としては、例えば、500未満のMnを有するジオールが挙げられる。

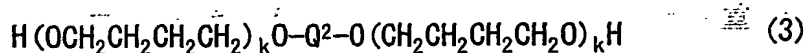
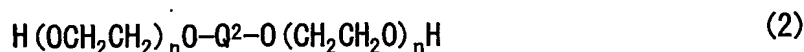
上記低分子ジオール(a3)の具体例としては、例えば、炭素数2~18の脂肪族ジオール類[直鎖ジオール(エチレングリコール、ジエチレン

グリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール（以下BGと略記）、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等）、分岐鎖を有するジオール（プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール（以下、MPDと略記する。）、  
5 2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-、1, 3-もしくは2, 3-ブタンジオール等）等】；炭素数3～18の環状基を有するジオール類〔例えば、特公昭45-1474号公報記載のもの；炭素数3～30の脂肪族環状基含有ジオール（1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、水添ビスフェノールA等）；炭素数6～15の芳香族環  
10 状基含有ジオール（（m-、及びp-）キシリレングリコール）；ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF及びジヒドロキシナフタレンからなる群より選ばれる少なくとも1種のもののアルキレンオキサイド（AO）付加物（付加モル数2～6）；上記ジオールのAO付加物（付加モル数1～6）〕  
15 及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

上記AOとしては、例えば、エチレンオキサイド（EO）、プロピレンオキサイド（PO）、1, 2-、1, 3-、1, 4及び2, 3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、炭素数5～10またはそれ以上の $\alpha$ -オレフィンオキサイド、エピクロルヒドリン及びこれらの2種以上の混合物  
20 （ブロックまたはランダム付加）が挙げられる。

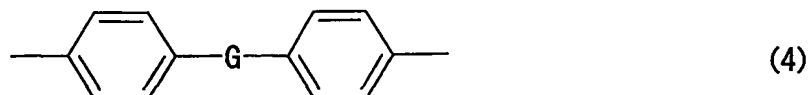
上記低分子ジオール（a3）のうちで、例えば、500未満のMnを有する対称構造のジオール（a3'）、例えば下記一般式（1）、（2）及び（3）で示されるもの〔以下、各ジオール（a3' 1）、ジオール（a3' 2）、ジオール（a3' 3）とする。〕、上記ジオール（a3' 1）  
25 のEOまたはテトラヒドロフラン（以下THFと略記）付加物（a3' 4）、及び側鎖を有するグリコール（a3' 5）等；ならびにこれらの2種以上

を併用したものが好ましい。これらのうち、ジオール（a 3' 1）、ジオール（a 3' 2）、ジオール（a 3' 3）がさらに好ましい。



- 5 式（1）中、 $\text{Q}^1$ はメチレン基、1, 4-シクロヘキシレン基または1, 4-フェニレン基を表し、 $p$ は0または1、 $m$ は0または1～6の整数である（ただし、 $p$ が0の場合又は $\text{Q}^1$ が1, 4-フェニレン基の場合は $m$ は1～6である。）。式（2）及び（3）中、 $\text{Q}^2$ はビスフェノール類の残基又は1, 4-フェニレン基を示す。 $n$ は1～3の整数を表す。式（3）
- 10 中、 $k$ は1または2である。ただし、 $\text{Q}^2$ がビスフェノール類の残基の場合、 $k$ は1である。

ビスフェノール類としては、下記一般式（4）で示される基が挙げられる。



- 15 式（4）中、 $G$ は直接結合、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルキリデン基、シクロアルキリデン基、アリアルアルキリデン基、 $\text{O}$ 、 $\text{SO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 又は $\text{NH}$ を示す。

- 上記ジオール（a 3' 1）としては、例えば、炭素数2～18の直鎖アルキレンジオール、例えばエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール
- 20 （以下BGと略記する）、1, 6-ヘキサレンジオール（以下HGと略記）、1, 8-オクタンジオール、1, 12-ドデカンジオール；炭素数4～1

5 の脂環式ジオール、例えば 1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサンジオール; 炭素数 8 ~ 15 の芳香脂肪族ジオール、例えば p-キシリレングリコール等が挙げられる。

上記ジオール (a 3' 2) としては、例えば、ハイドロキノンの EO (2 ~ 6 モル) 付加物、ビスフェノール A の EO (2 ~ 6 モル) 付加物、ビスフェノール F の EO (2 ~ 6 モル) 付加物及びビスフェノール S の EO (2 ~ 6 モル) 付加物等が挙げられる。

10 上記ジオール (a 3' 3) としては、例えば、ハイドロキノンの THF (2 ~ 4 モル) 付加物、ビスフェノール A の THF (2 ~ 4 モル) 付加物、ビスフェノール F の THF (2 ~ 4 モル) 付加物及びビスフェノール S の THF (2 ~ 4 モル) 付加物等が挙げられる。

上記付加物 (a 3' 4) としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等が挙げられる。

15 上記グリコール (a 3' 5) としては、例えば、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。

上記対称構造のジオール (a 3') として好ましいものは、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン及び 1, 4-シクロヘキサンジオールであり、特に好ましいものは 1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール及び 1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンである。

25 上記ジアミン (a 2) と上記低分子ジオール (a 3) は、それぞれ単独で用いることもできるが、ジアミン (a 2) とジオール (a 3) を併用するのが好ましく、そのモル比は  $(a 2) / (a 3) = 0.5 \sim 10$ 、とくに 1 ~ 5 が好ましい。

本発明において、上記ジイソシアネート (a 1) と、上記ジアミン (a

2) 及び上記低分子ジオール (a 3) からなる群から選択される少なくとも  
も 1 種とから構成されるハードセグメント (A 1) の  $M_n$  は、好ましくは  
200 ~ 2000、さらに好ましくは 300 ~ 1000 である。シャープ  
メルト性の観点から 200 以上が好ましく、STi の観点から 2000 以  
5 下が好ましい。ハードセグメント (A 1) の  $M_n$  は、下記計算式 (ii)  
から求めることができる。

[ジイソシアネート (a 1) の重量 + ジアミン (a 2) の重量 + ジオー  
ル (a 3) の重量] /

[ジイソシアネート (a 1) のモル数 - ジアミン (a 2) のモル数 - ジ  
10 オール (a 3) のモル数] (ii)

また上記樹脂 (A) 中のハードセグメント (A 1) [ジイソシアネート  
(a 1) + ジアミン (a 2) + ジオール (a 3) の合計] の含有量は、表  
皮の耐熱性の観点から 5 重量% 以上が好ましく、STi の観点から 50 重  
量% 以下が好ましい。さらに好ましくは 8 ~ 40 重量%、特に好ましくは  
15 10 ~ 30 重量% である。

#### 4. 高分子ジオール (a 4)

高分子ジオール (a 4) は、好ましくは 500 ~ 5,000、より好ま  
しくは 700 ~ 3,000 の  $M_n$  を有し、好ましくは重量平均分子量 (以  
下  $M_w$  と略記) /  $M_n$  の比が 1.0 ~ 3.0、特に好ましくは 1.0 ~ 2.  
20 0 の比を有する。 $M_n$  は、風合いと STi の観点から 500 以上が好まし  
く、シャープメルト性の観点から 5000 以下が好ましい。ジオール (a  
4) の  $M_w$  及び  $M_n$  は、溶媒として THF を用いるゲルパーミエーション  
クロマトグラフィー (以下 GPC と略記) 法で測定される。

上記ジオール (a 4) としては、例えば、ポリエーテルジオール、ポリ  
25 エステルジオール、ポリシロキサングリコール、ポリブタジエングリコー  
ル、アクリルジオール、ポリマージオール (高分子量のジオール中でビニ

ル単量体を重合してなるジオール)及びこれら2種以上の混合物等が挙げられる。これらのうち好ましくは、ポリエーテルジオール及びポリエステルジオールである。

5 ポリエーテルジオールとしては、例えば、2個の活性水素原子を有する化合物(2価アルコール、2価フェノール、1級モノアミン等)にAOが付加した構造の化合物及びそれらの混合物等が挙げられる。

10 上記2価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-及び1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコール、環状基を有するジオール(例えば、特公昭45-1474号公報に記載のもの)等が挙げられる。また、2価フェノールとしてはピロガロール、ハイドロキノン、フロログルシン等の単環多価フェノール；ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF等のビスフェノール類等が挙げられる。

15 上記2個の活性水素原子を有する化合物として好ましいものは2価アルコール、特に1,4-ブタンジオールである。

20 AOとしては、例えば、炭素数2~8のAO及び置換AO、例えばEO、PO、1,2-, 1,3-, 及び2,3-ブチレンオキサイド、THF、スチレンオキサイド及びこれらの2種以上の併用(ブロックまたはランダム付加)等が挙げられる。これらのうち好ましいものはPO単独及びEOとPOの併用である。

ポリエステルジオールとしては、例えば、①縮合ポリエステルジオール、②ポリラクトンジオール、③ポリカーボネートジオール、及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。

25 上記縮合ポリエステルジオール①は例えばジオール(低分子ジオール及び/又はポリエーテルジオール等)の1種以上とジカルボン酸もしくはそ

のエステル形成性誘導体〔低級アルキル（炭素数 1 ～ 4）エステル、酸無水物、ハライド（クロライド等）等〕との縮合重合、又は、ジオールとジカルボン酸無水物及び A O との反応により製造することができる。

上記ポリラクトンジオール②は上記ジオールの 1 種以上を開始剤としてラクトンを開環重合して得られる。

上記ポリカーボネートジオール③は上記ジオールとアルキレンカーボネート（エチレンカーボネート）との反応により製造することができる。

上記ポリエステルジオール①、②及び③のための原料ジオールのうち低分子ジオールとしては、例えば、脂肪族低分子ジオール類（エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等）；環状基を有する低分子ジオール類〔例えば特公昭 4 5 - 1 4 7 4 号公報に記載のもの：1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、m-または p-キシリレングリコール等〕；ビスフェノール類のアルキレンオキサイド低モル付加物（分子量 500 未満）；及びこれらの 2 種以上の併用等を挙げることができ、ポリエーテルジオールとしては、例えば、先に説明したポリエーテルジオールの 1 種以上等を挙げることができる。好ましいのは 1, 4-ブタンジオール及び 1, 6-ヘキサンジオールである。

上記縮合ポリエステルジオール①のための原料ジカルボン酸としては、例えば、炭素数 2 ～ 10 の脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸等）、炭素数 8 ～ 12 の芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸等）及びこれらの 2 種以上の併用等が挙げられる。

上記縮合ポリエステルジオール①の好ましい例としては、例えば、ポリブチレンアジペートジオール（PBA）及びポリヘキサメチレンイソフタレートジオール（PHIP）ならびにこれらの併用等を挙げることができ

る。

上記ポリラクトンジオール②のための原料ラクトンとしては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン及びこれらの2種以上の併用等が挙げられる。

- 5      上記樹脂(A)中の芳香環含量  $x$  は35重量%以下が好ましく、ウレア基含量(重量%)  $y$  が以下の関係式(i)を満たす範囲であることが好ましい。すなわち、熔融性の観点から  $y$  が  $-0.1x + 6$  を越えないことが好ましく、耐熱性の観点から  $y$  が少なくとも  $-0.1x + 2.5$  であることが好ましく、低温特性の観点から  $x$  が35重量%以下であることが好ま
- 10    しい。

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6 \quad (i)$$

さらに、以下の式(i'')を満たし  $x$  が1~30重量%であることが好ましく、

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 5.5 \quad (i'')$$

- 15    特に、以下の式(i''')を満たし  $x$  が2~30重量%であることが好ましく、

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 5.5 \quad (i''')$$

耐摩耗性の観点から、以下の式(i')を満たし  $x$  が5~25重量%であることが最も好ましい。

- 20       $-0.1x + 3 \leq y \leq -0.1x + 5 \quad (i')$

本明細書中、芳香環含量とは樹脂中の芳香環部分の含量のことである。また、ウレア基含量とは樹脂中の  $-NHCONH-$  基の含量のことである。

- 本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂(A)の  $M_n$  は、樹脂強度の
- 25    観点から4000以上が好ましく、STiの観点から40000以下が好ましい。さらに好ましくは8000~25000である。



M<sub>n</sub>は、溶媒にN, N-ジメチルフォルムアミド（以下DMFと略記）を用いるGPC法で測定される。

上記樹脂（A）は上記対称構造を有するジイソシアネート（a 1）と活性水素含有成分〔上記ジアミン（a 2）及び／又は上記ジオール（a 3）、及び上記高分子ジオール（a 4）及び必要により重合停止剤（a 5）〕を一段で反応させるワンショット法；ジオール〔上記高分子ジオール（a 4）及び必要により上記ジオール（a 3）〕ならびに必要により重合停止剤（a 5）と過剰のジイソシアネート（a 1）を反応させてNCO末端ウレタンプレポリマー（以下U<sub>p</sub>と略記）を形成し、U<sub>p</sub>と残りの活性水素含有成分〔ジアミン（a 2）及び／又はジオール（a 3）、及び必要により重合停止剤（a 5）〕を反応させるプレポリマー法のいずれで製造してもよい。好ましいのはプレポリマー法である。

上記樹脂（A）は粉体として得ることが好ましい。樹脂（A）の粉体を得る方法としては、①上記方法で得られたブロック状またはペレット状の樹脂（A）を冷凍粉碎法、氷結粉碎法等の方法で粉碎し、樹脂（A）の粉体を得る方法；②無溶剤下または溶剤の存在下で上記高分子ジオール（a 4）及び必要により上記ジオール（a 3）及び／又は上記重合停止剤（a 5）と過剰の上記ジイソシアネート（a 1）を反応させて得られたU<sub>p</sub>を、分散安定剤を含む水中に高速攪拌機を用いて分散し、水及び／またはジアミン（a 2）と必要により重合停止剤（a 5）とを反応させる方法；③無溶剤下または溶剤の存在下で②と同様にして得られたU<sub>p</sub>を、分散安定剤を含む非水系分散媒（ヘキサン、ヘプタン等）中に分散し、ジアミン（a 2）と必要により重合停止剤（a 5）を反応させる方法等が挙げられる。これら①～③の方法において、重合停止剤（a 5）はプレポリマー製造時、又はウレタン樹脂製造時のいずれの時に添加してもよい。これらの方法のうち特に好ましい製造方法は②の方法である。

上記②及び③の方法において、Up、上記ジアミン(a2)及び必要により上記重合停止剤(a5)の混合体(M)100重量部に対する、分散安定剤と水又は非水系分散媒とからなる分散安定剤液の量は、混合体(M)の分散状態、得られる樹脂粉末の粒度の観点から50重量部以上が好ましく、さらに好ましくは100～1000重量部である。また必要により混合体(M)を低粘度化するために加温(例えば40～100℃)してもよく、また、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、塩素系溶剤、芳香族溶剤等のイソシアネートに不活性な有機溶剤を添加してもよい。高速分散機の回転数は好ましくは少なくとも1000rpm、さらに好ましくは3000～10000rpmである。

この場合において上記ジアミン(a2)及び必要により上記重合停止剤(a5)は、Upを水中に分散させた後に添加してもよく、またUpの分散直前に添加してもよいが、反応がより均一に行われる点で後者の方が好ましい。

上記重合停止剤(a5)としては、例えば、炭素数1～12の1価のアルコール(メタノール、エタノール、n-ブタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、セロソルブ、フェノールのアルキレンオキサイド付加物等)及び炭素数1～12のモノアミン[ジエチルアミン、ジブチルアミン(以下DBAと略記)、ジエタノールアミン等]等が挙げられ、これらのうち1価のアルコールが好ましく、n-オクタノール、2-エチルヘキサノールが特に好ましい。

ウレタン化反応において、必要により公知の触媒を使用できる。該触媒の具体例としては、例えば、有機金属化合物[スズ系触媒、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、スタナスオクテート等；鉛系触媒、例えば、オクテン酸鉛等]；アミン類[トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジアザビスクロウンデセン(サンアプロ(株))

製、D B U) 等] ; 及びこれらの2種以上の併用等が挙げられる。触媒の使用量は特に限定はないが上記樹脂(A) 100重量部当り、0.001~0.05重量部が好ましい。

また、ウレタン化反応において、必要により公知の溶剤(THF、DMF、トルエン、MEK等)を使用できる。

上記樹脂(A)のガラス転移温度(以下 $T_g$ と略記する)は、開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有するインストルメントパネル表皮成形用の材料用には、好ましくは $-60^{\circ}\text{C}$ ~ $-35^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-45^{\circ}\text{C}$ ~ $-35^{\circ}\text{C}$ である。 $T_g$ は示差走査熱量計(以下DSCと略記する)を用いて測定することができる。

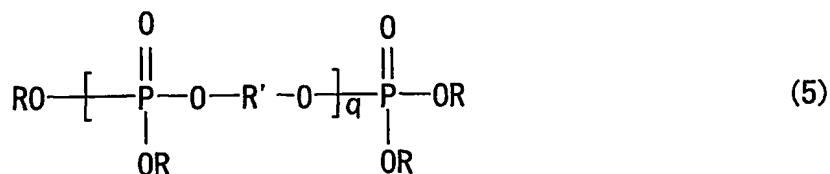
樹脂(A)の $T_g$ が $-35^{\circ}\text{C}$ を越えると特に低温下の条件のとき等においてエアバッグ展開時にティアライン以外の部分においても開裂が起きやすくなる。なお、ポリウレタン樹脂の $T_g$ は $-60^{\circ}\text{C}$ が下限とされている。

本発明の成形用材料は、上記樹脂(A)のみでもよく、可塑剤(B)を更に含んでいてもよく、また、必要により樹脂(A)に、又は樹脂(A)及び可塑剤(B)に、更にスラッシュ成形ポリウレタン表皮形成材料用内部離型剤(C)、及び、添加剤(D)のうち少なくとも一方を含んでいてもよい。

上記可塑剤(B)としては、例えば、リン酸エステル; ポリ(重合度3~10)アルキレン(炭素数2~3)グリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステル; フタル酸エステル[フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等]; 脂肪族ジカルボン酸エステル[アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等]; トリメリット酸エステル[トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等]; 及び脂肪酸エステル[オレイン酸ブチル等]; ならびにこれらの2種以上の混合物等が挙げら

れる。

上記可塑剤（B）として好ましいものは、耐吸湿性の観点からリン酸エステルであり、特に下記一般式（5）で示されるリン酸エステル（B 1）であり、また、低温特性、特に低温でのエアバッグドアの開裂性の観点から、下記一般式（7）で示されるポリ（重合度 3 ～ 10）アルキレン（炭素数 2 ～ 3）グリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステル（B 2）である。



式（5）中、R は、それぞれ独立に、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数 1 ～ 10 の 1 価の炭化水素基であり、複数個の R は同一でも異なっている。R' はハロゲンで置換されていてもよい炭素数 2 ～ 15 の 2 価の有機基を表し、q は 1 ～ 6 の整数を表す。

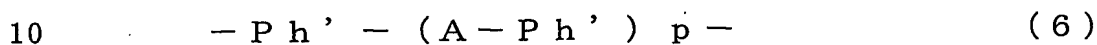
R としては、例えば、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基（メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基等）、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基で置換されていてもよい芳香族炭化水素基（フェニル基、キシレニル基、クレジル基、エチルベンジル基、ブチルベンジル基等）及びこれらのハロゲン置換された基等が挙げられる。好ましくはフェニル基、アルキルフェニル基、又はハロゲン置換フェニル基である。

R' としては、例えば、炭素数 2 ～ 15 の 2 価の脂肪族炭化水素基（エチレン基、プロピレン基、n-ブチレン基、t-ブチレン基、ヘキシレン基等）、炭素数 6 ～ 15 の硫黄又は酸素原子を含んでもよい 2 価の芳香族炭化水素基〔フェニレン基、ビフェニレン基、-Ph-CH<sub>2</sub>-Ph-、-Ph-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ph-、-Ph-SO-Ph-（Ph はフェニ

レン基を示す)、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等)の水酸基を除いた残基等]及びこれらのハロゲン置換された基等が挙げられる。

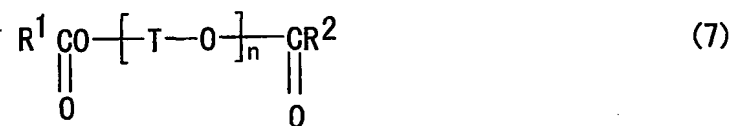
好ましいのは、炭素数6～15の硫黄又は酸素原子を含んでもよい2価の芳香族炭化水素基である。

上記リン酸エステル(B1)として例示したもののうち、特に好ましいものは一般式(5)におけるRがフェニル基、アルキルフェニル基、又はハロゲン置換フェニル基であり、R'が下記一般式(6)である可塑剤である。



式(6)中、Ph'は1,4-フェニレン基、pは0又は1、Aは直接結合、メチレン基、イソプロピリデン基又はSOを表す。

上記芳香族モノカルボン酸ジエステル(B2)としては、下記一般式(7)で示されるものが挙げられる。



式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一または異なる芳香族モノカルボン酸残基、Tは炭素数2～4のアルキレン基を表し、nは1～10の整数を表す。

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>としては、例えば、炭素数1～10のアルキル基及び/またはハロゲン(Cl、Br等)で核置換(置換度1～3)されていてもよい芳香族炭化水素基(フェニル基、トルイル基、キシレニル基、4-ブチルフェニル基、2,4-ジブチルフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、ノニルフェニル基等)が挙げられる。

また、Tとしては、例えば、炭素数2～4の直鎖または分岐のアルキレ

ン基（エチレン基、1，2-及び1，3-プロピレン基、1，2-、2，3-、1，3-、1，4-ブチレン基等）及びこれらのハロゲン置換された基（1-クロロメチルエチレン基、1-ブロモメチルエチレン基等）が挙げられる。

- 5 芳香族モノカルボン酸ジエステル（B2）の具体例としては、ポリエチレングリコール（重合度3～10）-ジ安息香酸エステル、ポリプロピレングリコール（重合度3～10）ジ安息香酸エステル等が挙げられる。

上記リン酸エステル（B1）及び芳香族モノカルボン酸ジエステル（B2）はそれぞれ単独で、あるいは併用で、あるいはこれら以外の上記の他の可塑剤の1種以上と併用して用いられる。併用する場合は、特にリン酸  
10 エステル（B1）の場合は耐吸湿性の観点から、芳香族モノカルボン酸ジエステル（B2）の場合は低温特性、特に低温でのエアバッグドアの開裂性の観点から、上記可塑剤（B）中のリン酸エステル（B1）又は芳香族モノカルボン酸ジエステル（B2）の含有量が50重量%以上、特に70  
15 重量%以上であることが望ましい。

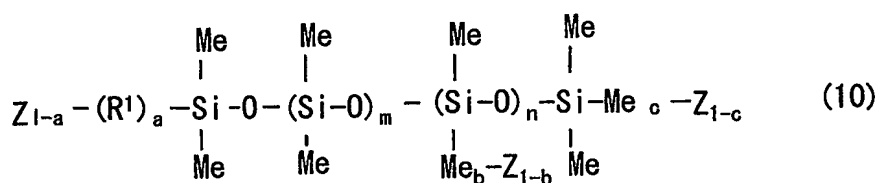
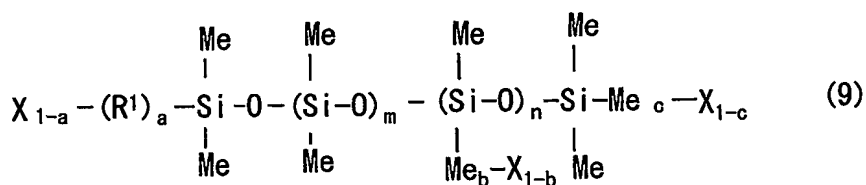
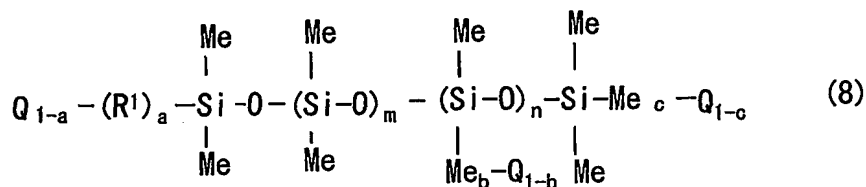
本発明のスラッシュ成形用材料において、上記可塑剤（B）の配合割合は、上記樹脂（A）100重量部に対して80重量部以下が好ましく、より好ましくは2～70重量部、更に好ましくは5～50重量部である。可  
20 塑剤（B）は成形時の熔融粘度の観点から2重量部以上がより好ましく、経時的なブリードアウトの観点から80重量部以下が好ましい。

上記内部離型剤（C）としては、一般式（11）で表されるフッ素変性リン酸エステル（塩）（f）及び下記極性基含有変性シリコーン（c）：

一般式（8）で表されるカルボキシル変性オルガノポリシロキサン（c1）、一般式（9）で表されるエポキシ変性オルガノポリシロキサン（c2）および一般式（10）で表されるエーテル変性オルガノポリ  
25 シロキサン（c3）からなる群から選ばれる少なくとも1種である極

性基含有変性シリコーン (c)

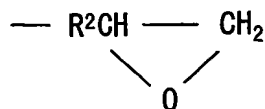
からなる群から選択される少なくとも 1 種のものが好ましい。このものは、従来の内部離型剤では十分な離型効果及び表皮とポリウレタンフォームとの接着性の両立が困難であるという問題点を改善することができる。フッ素変性リン酸エステル (塩) は、フッ素変性リン酸エステル又はその塩を表す。



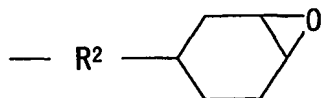
式 (8) ~ (10) 中、Q は、 $-R_2COOH-$  で表されるカルボキシ

10 ル基、

X は、

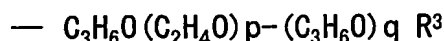


または



で表されるエポキシ基、

5 Zは、



で表されるポリエーテル基； $R^1$ は炭素数1～4のアルキル基、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキレン基、 $R^3$ はH、炭素数1～4のアルキレン基もしくはアセチル基、Meはメチル基；a、bおよびcはそれぞれ0または1で、  
 10 a = 1、b = 1のときはc = 0；mおよびnは、(m + n)が10～200で、n / (m + n)が0～0.5を満足する数；pおよびqは、(p + q)が3～100で、p / (p + q)が0～0.6を満足する数を表す。

また、式(11)中、 $R^f$ は炭素数4～20のパーフルオロアルキル基；  
 Dは $-CH_2CH(E)C_sH_{2s}-$ または $-SO_2N(R^4)C_tH_{2t}-$   
 15 表される2価の有機基、ここでEはH、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、ClまたはOR<sup>5</sup>（ $R^5$ はH、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $COCH_3$ 、 $COC_2H_5$ または $CH_2COOH$ もしくはその塩）、sは0～4の整数、 $R^4$ は炭素数1～4のアルキル基、tは1～4の整数；rは2または3の整数を表す。

式(8)～(11)の各式中、 $R^1$ は離型性の観点から炭素数が好ましくは1～4（より好ましくは1～3）のアルキル基を表す。 $R^2$ は離型性の  
 20 観点から炭素数が好ましくは1～4（より好ましくは1～3）のアルキレン基を表す。

$R^3$ は離型性の観点からHまたは炭素数が好ましくは1～4（より好ま



しくは1～3)のアルキル基もしくはアセチル基を表す。

mおよびnは、(m+n)が離型性の観点から好ましくは10以上で、  
後述するスキン付ポリウレタンフォームにおけるスキンとフォームとの接  
着性の観点から好ましくは200以下(より好ましくは25～100)で  
5 あり、 $n/(m+n)$ が離型性の観点から好ましくは0～0.5(より好  
ましくは0.1～0.45)である条件を満足する数を表す。

pおよびqは、(p+q)がスキンとフォームとの接着性の観点から好  
ましくは2以上で、離型性の観点から100以下(より好ましくは3～6  
0)であり、 $p/(p+q)$ が好ましくは0.01以上で、表皮耐吸湿性  
10 の観点から好ましくは0.6以下(より好ましくは0.05～0.3)で  
ある条件を満足する数を表す。

a、bおよびcはそれぞれ0または1〔但し、 $a=1$ 、 $b=1$ かつ $c=$   
1の場合〔有機基(カルボキシル基、エポキシ基またはエーテル基)によ  
る変性物ではなくなる〕を除く〕であり、変性シリコーンとしては次のタ  
15 イプのものが挙げられる。

〔1〕側鎖型  $a=1$ 、 $b=0$ 、 $c=1$ の場合で、有機基がオルガ  
ノポリシロキサンの側鎖に導入されたタイプ。

〔2〕両末端型  $a=0$ 、 $b=1$ 、 $c=0$ の場合で、有機基がオルガ  
ノポリシロキサンの両末端に導入されたタイプ。

20 〔3〕片末端型  $a=1$ 、 $b=1$ 、 $c=0$ 、または $a=0$ 、 $b=1$ 、  
 $c=1$ の場合で、有機基がオルガノポリシロキサンの片末端に導入された  
タイプ。

〔4〕側鎖両末端型  $a=0$ 、 $b=0$ 、 $c=0$ の場合で、有機基がオルガ  
ノポリシロキサンの側鎖および両末端に導入されたタイプ。

25 〔5〕側鎖片末端型  $a=1$ 、 $b=0$ 、 $c=0$ 、または $a=0$ 、 $b=0$ 、  
 $c=1$ の場合で、有機基がオルガノポリシロキサンの側鎖および片末端に

導入されたタイプ。

[6] 混合型            上記 [1] ~ [5] から選ばれる 2 種以上の混合タイプ。

前記一般式 (8) で表されるカルボキシル変性オルガノポリシロキサン (c 1) のうち、離型性の観点から好ましいのは、側鎖型 (c 1 1)、両末端型 (c 1 2)、混合型 (c 1 6)、さらに好ましいのは混合型 (c 1 6) である。

側鎖型 (c 1 1) の好ましい具体例としては、カルボキシル当量が 3, 000 ~ 4, 000、(m+n) が 20 ~ 200、 $n / (m+n)$  が 0.01 ~ 0.1 のもの、例えば商品名 X 2 2 - 3 7 0 1 E [信越化学工業 (株) 製]、商品名 S F 8 4 1 8 [トーレ・シリコン (株) 製] などが挙げられ、さらに好ましいのは X - 2 2 - 3 7 0 1 E である。

両末端型 (c 1 2) の好ましい具体例としては、カルボキシル当量が 800 ~ 1, 500、(m+n) が 10 ~ 100、 $n / (m+n)$  が 0 のもの、例えば商品名 X - 2 2 - 1 6 2 A [信越化学工業 (株) 製] などが挙げられる。

混合型 (c 1 6) の好ましい具体例としては、カルボキシル当量が 1, 000 ~ 1, 500、(m+n) が 10 ~ 100、 $n / (m+n)$  が 0 ~ 1.0 のもの、例えば商品名 X - 2 2 - 3 7 1 0 [信越化学工業 (株) 製] などが挙げられる。

前記一般式 (9) で表されるエポキシ変性オルガノポリシロキサン (c 2) のうち、離型性の観点から好ましいのは、側鎖型 (c 2 1) である。

側鎖型 (c 2 1) の好ましい具体例としては、エポキシ当量が 2, 500 ~ 4, 500、(m+n) が 10 ~ 200、 $n / (m+n)$  が 0.1 ~ 0.5 のもの、例えば商品名 K F - 1 0 0 1、K F - 1 0 1、K F - 1 0 2 [いずれも信越化学工業 (株) 製]、商品名 S F 8 4 1 1、S F 8 4 1

3 [いずれもトーレ・シリコーン（株）製]などが挙げられ、さらに好ましいのは、KF-1001、KF-102である。

前記一般式（10）で表されるエーテル変性オルガノポリシロキサン（c3）のうち、離型性の観点から好ましいのは、側鎖型（c31）である。

- 5 側鎖型（c31）の好ましい具体例としては、 $(m+n)$ が10～50、 $n/(m+n)$ が0.05～0.5のもの、例えば商品名FZ-2222、FZ-2164 [いずれも日本ユニカー（株）製]などが挙げられる。

上記フッ素変性リン酸エステル（塩）（f）は前記一般式（11）で表され、フッ素変性リン酸エステルの具体例としては、以下のものが挙げられる。

（イ） $[(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_iCH_2CH(OH)CH_2O]_rPO(OH)_{3-r}$ で表される $i=3$ 以上の混合物

（ロ） $[C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2O]_rPO(OH)_{3-r}$

（ハ） $[C_7F_{15}CH_2CH_2O]_rPO(OH)_{3-r}$

- 15 （ニ） $[(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_iCH_2CH_2CH_2O]_nPO(OH)_{3-r}$ で表される $i=3$ 以上の混合物

（ホ） $[(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_3CH_2CH(Cl)CH_2O]_rPO(OH)_{3-r}$

（ヘ） $[(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_3CH_2CH(CH_3)O]_rPO(OH)_{3-r}$

（ト） $[(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_3CH_2CH(OCH_2COOH)CH_2O]_rPO(OH)_{3-r}$

- 20 また、フッ素変性リン酸エステル塩の具体例としては、例えばアルカリ金属（ナトリウム、カリウムなど）塩、アンモニウム塩、アミン塩などが挙げられる。

上記フッ素変性リン酸エステル（塩）のうち、離型性の観点から好ましいのは、Rfが炭素数7～20のパーフルオロアルキル基であり、Dがアルキル基またはOH、 $-OCH_2COOH$ 、 $-SO_2N(R)-$ などの極性原子団を有し、sおよびtが1～3の整数であるリン酸エステルおよびその

塩であり、例えば商品名スミモールドF A〔住鋳潤滑剤（株）製〕などが挙げられる。

上記内部離型剤（C）のうち、離型性の観点から好ましいのは、カルボキシル変性オルガノポリシロキサン（c 1）（この段落で以下（c 1））  
5 もしくはエーテル変性オルガノポリシロキサン（c 3）（この段落で以下（c 3））単独か、（c 1）、エポキシ変性オルガノポリシロキサジ（c 2）及び（c 3）からなる群から選択される少なくとも1種とフッ素変性リン酸エステル（塩）（f）との組み合わせであり、さらに好ましいのは、（c 1）と（c 3）との組み合わせ、とくに好ましいのは混合型の（c 1）  
10 と側鎖型の（c 3）との組み合わせからなるものである。

樹脂（A）の重量に基づく内部離型剤（C）の使用量は、離型性およびポリウレタンフォームとの接着性の観点から好ましくは0.01～5重量%、さらに好ましくは0.1～2重量%である。

内部離型剤（C）を樹脂（A）に含有させる方法としては、内部離型剤  
15 （C）を樹脂（A）の粉体と混合してもよく、また樹脂（A）を形成させるときに予めウレタンプレポリマーに含有させておいてもよい。離型性の観点から好ましいのは内部離型剤（C）を樹脂（A）の粉体と混合する方法である。

添加剤（D）としては、例えば、顔料、安定剤及びその他の添加剤が挙げ  
20 げられる。

顔料としては特に限定されず、例えば、公知の有機顔料及び／または無機顔料を使用することができ、上記樹脂（A）100重量部に対して、0～5重量部配合することが好ましい。

有機顔料としては、例えば、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては、  
25 例えば、クロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化セレン化合物

物、金属塩類（硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、磷酸塩等）、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。

安定剤としては特に限定されず、例えば、公知の酸化防止剤及び／または紫外線吸収剤を使用することができ、上記樹脂（A）100重量部に対して、0～5重量部配合することが好ましい。

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系〔2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール等〕；ビスフェノール系〔2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）等〕；リン系〔トリフェニルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト等〕等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系〔2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等〕；ベンゾトリアゾール系〔2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール等〕、サリチル酸系〔フェニルサリシレート等〕；ヒンダードアミン系〔ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート等〕等が挙げられる。

その他の添加剤としては、例えば、ブロッキング防止剤、外部離型剤及び難燃剤等が挙げられる。

ブロッキング防止剤としては特に限定されず、公知の無機系ブロッキング防止剤、有機系ブロッキング防止剤を使用することができる。無機系ブロッキング防止剤としては、例えば、シリカ、タルク、酸価チタン、炭酸カルシウム等が挙げられ、有機系ブロッキング防止剤としては、例えば、粒子径10  $\mu\text{m}$ 以下の熱硬化性樹脂（熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアミン系樹脂、エポキシ系樹脂等）及び粒子径10  $\mu\text{m}$ 以下の熱可塑性樹脂（熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリ（メタ）アクリレート樹脂等）、フタル酸マレイミド粉末等が挙げられる。

ブロッキング防止剤の配合量は上記樹脂（Ａ）１００重量部に対して、  
０～２重量部が好ましい。

外部離型剤としては特に限定されず、公知の外部離型剤が使用でき、例  
えば、フッ素系離型剤（リン酸フルオロアルキルエステル等）、シリコン  
5 系離型剤（ジメチルポリシロキサン、アミノ変性ジメチルポリシロキサン、  
カルボキシル変性ジメチルポリシロキサン等）、脂肪酸エステル系離型剤  
（アルカン（炭素数１１～２４）酸アルケニル（炭素数６～２４）エステ  
ル等）、リン酸エステル系離型剤（リン酸トリブチルエステル）等が挙げ  
られる。外部離型剤の配合量は上記樹脂（Ａ）１００重量部に対し、０～  
10 ２重量部である。

難燃剤としては特に限定されず、公知の難燃剤、例えば、リン酸エステ  
ル系のもの、ハロゲン化水素系のもの等を使用することができる。

リン酸エステル系難燃剤としては、例えば、トリクレジルホスフェート  
（ＴＣＰ）、トリス（β-クロロエチル）ホスフェート、トリス（ジクロ  
15 ロプロピル）ホスフェート、トリス（ジブロムプロピル）ホスフェート、  
ブromoホスフェート等が挙げられる。ハロゲン化炭化水素系難燃剤として  
は、例えば、塩素化パラフィン、四臭化エチレンが挙げられる。該ハロゲ  
ン化炭化水素系難燃剤は酸化アンチモン、ジンクボレート等との併用が好  
ましい。難燃剤の配合量は上記樹脂（Ａ）１００重量部あたり、０～２０  
20 重量部が好ましい。

添加剤（Ｄ）の合計の配合量は上記樹脂（Ａ）１００重量部に対して、  
０～３４重量部が好ましく、より好ましくは０．０５～２０重量部である。

本発明のスラッシュ成形用材料の製造方法は特に限定されないが、上記  
可塑剤（Ｂ）及び上記添加剤（Ｄ）を含有する場合は、例えば以下の方法  
25 が例示できる。

①上記樹脂（Ａ）の粉体、可塑剤（Ｂ）及び添加剤（Ｄ）を一括して混合

装置で混合する方法。

②あらかじめ可塑剤（Ｂ）及び添加剤（Ｄ）を混合しておき、これを樹脂（Ａ）の粉体と混合する方法。

③樹脂（Ａ）の粉体を製造する任意の段階であらかじめ可塑剤（Ｂ）及び  
5 添加剤（Ｄ）の一部または全部を含有させておく方法。

これらうち製造工程の簡略化の点から②の方法が好ましい。

上記内部離型剤（Ｃ）を使用する場合は、予め樹脂（Ａ）の粉体に混合しておいてもよく、又は、可塑剤（Ｂ）及び添加剤（Ｄ）とともに樹脂（Ａ）の粉体と混合してもよい。

10 本発明において、スラッシュ成形用材料の製造装置は特に限定されず、公知の粉体混合装置を使用することができる。

粉体混合装置としては、例えば、高速剪断混合装置〔ヘンシェルミキサー（登録商標）等〕、低速混合装置〔ナウタミキサー（登録商標）、プラネタリーミキサー等〕等が挙げられる。

15 本発明のスラッシュ成形用材料の体積平均粒径は、粉体流動性及びスラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込むという観点から、 $100\mu\text{m}$ 以上特に $130\mu\text{m}$ 以上が好ましく、成形表皮のピンホール発生の観点から、 $500\mu\text{m}$ 以下特に $200\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

また、粒径 $75\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合は、粉塵による作業環境、粉体流  
20 動性及びスラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込むという観点から20重量%以下特に15重量%以下が好ましい。

本明細書中、体積平均粒子径は、レーザー式光散乱法で測定した篩い下  
50%の粒子径の値である。測定機器としては、例えばマイクロトラック  
HRA粒度分析計9320-X100（日機装株式会社製）を挙げること  
25 ができる。

本発明の成形用材料をスラッシュ成形法で成形するには、例えば、パウ

ダー状にした本発明の成形用材料が入ったボックスと200～280℃に加熱した金型を共に揺動回転させ、パウダーを型内で熔融流動させた後冷却固化させ、表皮を製造する方法で好適に実施することができる。

本発明のスラッシュ成形方法の手順の一例を示せば以下のとおりである。

5    る。

10    先ず金型に、必要に応じて、通常用いられる公知の外部離型剤（フッ素化合物型離型剤、シリコン化合物型離型剤等）を60℃以下でエアースプレー、ハケ塗り等の方法で塗布し、この金型を熱砂加熱、オイル加熱等により加熱（200～300℃）する。次いで本発明の成形用材料の入ったボックスと金型を密着させ、回転することでキャビティ内に成形用材料を導入し、5～45秒間回転（粉付け）した後余剰の成形用材料を除去し、さらに60～300秒、好ましくは70～120秒間保持して成形用材料の熔融を完結させたのち、金型を水冷法等により冷却、脱型することによりスラッシュ成形体を得られる。

15    本発明の成形用材料で成形された表皮の厚さは、0.5～1.5mmが好ましい。該表皮は自動車内装材、例えばインストルメントパネル、ドアトリム等の表皮に好適に使用される。

20    本発明のインストルメントパネル表皮成形用材料は、開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有する自動車用インストルメントパネル表皮に好適である。本発明の表皮成形用材料で成形されるインストルメントパネル表皮は、エアバッグドア部を一体に有するものであり、エアバッグドア部には意匠面に表れないように形成された開裂用のティアラインを有している。

25    インストルメントパネル表皮の例としては、特開平10-86703号公報に挙げられたものがある。そこで開示されているポリ塩化ビニルに代わって本発明の表皮成形用材料を用い同様に成形することができる。



本発明のイントスルメントパネル表皮の製造は、上述の材料を加熱成形する工程、及び上記工程で得られた成形物に、開裂用ティアラインを意匠面に表れないように形成する工程からなる製造方法によって好適に実施することができる。

- 5      上記加熱成形する工程は特に限定されず、公知の方法を用いることができ、例えば、通常イントスルメントパネル表皮の製造で行われているスラッシュ成形の工程であってよい。

- 10      上記ティアラインを形成する工程は特に限定されず、公知の方法を用いることができ、例えば、レーザー加工、刃押圧加工等によってイントスルメントパネルの裏面側に形成する工程であってよい。

このティアラインは、エアバッグ展開時にティアラインに沿って表皮材の開裂が起こるものである。

#### 実施例

- 15      以下、製造例、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- 20      以下の例において使用したポリオール I は  $M_n$  が 1000 の PBA、ポリオール II は  $M_n$  が 900 の PHIP、ポリオール III は  $M_n$  が 2000 のポリエチレンアジペート、安定剤 I はチバスペシャリティーケミカルズ（株）社製イルガノックス 1010、酸化チタンは石原産業（株）製タイペーク R-820、分散剤 I は三洋化成工業（株）製サンスパール PS-8、ケチミン I は HDA の MEK ケチミン、ケチミン II は水添 MD A の MEK ケチミン、ケチミン III はイソホロンジアミンの MEK ケチミン、分散機 I はヤマト科学（株）製ウルトラディスパーザー、可塑剤 I  
25      は大八化学（株）社製 CR741 [一般式 (5) で R がフェニル基、q が 1、R' が  $-Ph-Isopropylidene-Ph-$  であるリン酸エステル]、

可塑剤Ⅱは三洋化成工業（株）社製 サンソフトEB300、内部離型剤は信越化学（株）製X22-3710〔カルボキシル変性オルガノポリシロキサン〕、ブロッキング防止剤Ⅰはフタル酸マレイミド樹脂粉末（体積平均粒子径 $3\mu\text{m}$ 、融点 $280^{\circ}\text{C}$ ）である。

## 5 製造例1～8

表1に記載の処方（重量部。表中では部と表示）に従って、以下のようにして、Up（Up1～Up8）の溶液を製造した。

温度計、攪拌機及び窒素吹込み管を備えた反応容器に、ポリオール、低分子ジオール及び1-オクタノールを仕込み、窒素置換した後、攪拌しながら $110^{\circ}\text{C}$ に加熱して溶融させた。続いて、ジイソシアネートを投入し、 $85^{\circ}\text{C}$ で6時間反応させてNCO末端Upを形成した。次いで、Upを $60^{\circ}\text{C}$ に冷却した後、THF、安定剤及び酸化チタンを加えて（Up7では、DBAを $60^{\circ}\text{C}$ に冷却後に加えた。）、均一に混合して、Upの溶液を得た。それらのUp（溶液）のNCO含量（重量%。表中では%と表示）を併せて表1に示した。

表 1

製造例	1	2	3	4	5	6	7	8
ホ <sup>o</sup> リオール I (部)	575	950	800	100	946	200	—	570
ホ <sup>o</sup> リオール II (部)	383	—	—	810	—	720	—	387
ホ <sup>o</sup> リオール III (部)	—	—	—	—	—	—	1271	—
1-オクタノール (部)	16.8	17.2	21	16.6	16.7	18.3	—	17.6
DBA (部)	—	—	—	—	—	—	21	—
BG (部)	—	4.5	18	—	—	—	—	—
HG (部)	—	—	—	—	—	—	42	—
MPD (部)	—	—	—	—	11.9	—	—	—
HDI (部)	242	242	—	244	244	307	214	244
水添MDI (部)	—	—	490	—	—	—	—	—
THF (部)	217	217	238	209	227	223	277	218
安定剤 I (部)	2.5	2.5	3.1	2.4	2.4	2.7	3.1	2.6
酸化チタン (部)	15.3	12.6	15.3	12.2	15.2	13.3	15.7	12.8
UpNo.	Up1	Up2	Up3	Up4	Up5	Up6	Up7	Up8
NCO含量 (%)	2.2	2.2	4.2	2.3	2.2	4.3	0.9	2.2

## 製造例 9

## ジアミンのMEKケチミン化物の製造

- 5      ジアミンと過剰のMEK（ジアミンに対して4倍モル量）を80℃で24時間還流させながら生成水を系外に除去した。その後減圧にて未反応のMEKを除去してMEKケチミン化物であるケチミンI～IIIを得た。

## 製造例 10～14 及び比較製造例 1～3

- 10      反応容器に、表2に記載の配合（重量部。表中では部と表示）でUp及びケチミンを投入し、そこに1.3重量部の分散剤Iを溶解した水溶液340重量部を添加し、分散機Iを用いて9000rpmの回転数で1分間混合した。この混合物を温度計、攪拌機及び窒素吹込み管を備えた反応容器に移し、窒素置換した後、攪拌しながら50℃で10時間反応させた。反応終了後、濾別及び乾燥を行い、ポリウレタン樹脂（F1～F8）の粉末
- 15      を製造した。

得られた樹脂のMn、STi (°C)、ΔST (°C)、ハードセグメント含量(計算値)(重量%)、ウレア基含量(重量%)、芳香環含量(重量%)及び体積平均粒径(μm)を表2に示した。

表 2

	製造例					比較製造例		
	10	11	12	13	14	1	2	3
Up No. (部)	Up1 100	Up2 100	Up3 100	Up4 100	Up5 100	Up6 100	Up7 100	Up8 100
ケチミンNo. (部)	I 5.6	I 5.6	II 16.9	I 5.8	I 5.6	I 11.1	I 2.2	III 5.7
樹脂No.	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Mn×1000	25	23	26	24	24	25	26	24
STi	161	140	172	170	160	219	118	89
ΔST	19	20	27	25	27	37	6	52
ハードセグメント含量	22.3	22.7	45.7	23.4	23.3	29.2	17.4	23.7
ウレア基含量	3.3	3.3	5.7	3.5	3.3	6.3	1.9	3.3
芳香環含量	8.0	0	0	17.5	0	14.2	0	7.9
体積平均粒径	151	150	150	154	152	150	153	154

5

実施例 1～3、5 及び比較例 1～4

表 3 に記載の樹脂の粉末 100 重量部と 15 重量部の可塑剤 I、内部離型剤として X 2 2-3 7 1 0 (カルボキシル変性オルガノポリシロキサン、信越化学(株)製)を 0.05 部加え、ヘンシェルミキサー内に投入し 200rpm で 1 分間混合した。比較例 4 ではポリウレタン樹脂粉末の代わりに市販のスラッシュ成形用ポリ塩化ビニルパウダー(S-130 と表記) [Tg: -60°C、STi: 160°C、ΔST: 20°C] を使用して材料 S 9 を得た。

混合後、80°C で 2 時間熟成した後 40°C まで冷却し、1 重量部のプロッキング防止剤 I を添加して、表 3 に記載の体積平均粒径(μm) 及び粒

15

子径が  $75 \mu\text{m}$  以下の微粒子の含量（重量％）を有するスラッシュ成形用材料（S 1 ～ S 3、S 5 ～ S 9）を製造した。

#### 実施例 4

表 3 に記載の樹脂の粉末 100 重量部と 15 重量部の可塑剤 II、内部離  
5 型剤として X 2 2 - 3 7 1 0（カルボキシル変性オルガノポリシロキサン、信越化学（株）製）を 0.5 部加え、ヘンシェルミキサー内に投入し 200 rpm で 1 分間混合した。

混合後、 $80^{\circ}\text{C}$  で 2 時間熟成した後  $40^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、1 重量部のプロ  
10 ッキング防止剤 I を添加して、表 3 に記載の体積平均粒径（ $\mu\text{m}$ ）及び粒子径が  $75 \mu\text{m}$  以下の微粒子の含量（重量％）を有するスラッシュ成形用材料（S 4）を製造した。

得られた材料 S 1 ～ S 8 について、レベリング時間（秒）を測定した。

また、スミモールド F A [住鉱潤滑油（株）製] を吹きつけ  $250^{\circ}\text{C}$  に  
15 加熱した金型に、スラッシュ成形用材料（S 1 ～ S 9）を、30 秒間接触させ熱熔融後、室温中で 1 分間放置した後、水冷して成形シートを作成した。材料 S 1 ～ S 8 を用いて得られた成形シートについて、熔融性及び耐熱性を試験した。それらの結果を表 3 に示した。

また、得られた S 1 ～ S 9 の各成形シートをモールド内にセットした状態  
20 でその上にウレタンフォーム形成成分 [E O チップドポリプロピレントリオール（数平均分子量 5,000）95 部、トリエタノールアミン 5 部、水 2.5 部、トリエチルアミン 1 部及びポリメリック MDI 61.5 部からなる] を添加し発泡密着させ、S 1 ～ S 9 の各表皮層を有するウレタン  
フォーム成形体を得た。これらの成形体を  $120^{\circ}\text{C}$  の循環乾燥器内で 50  
25 時間熱処理した後、該成形体からウレタンフォームをとり除いた。熱処理前後の各成形シート（表皮層）について性能試験（ $T_g$ 、折り曲げ試験）を行った。さらに、収縮率も測定した。結果を表 3 に示した。

表 3

		実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
樹脂No.		F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	S-130
材料No.		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
体積平均粒径		159	158	161	158	157	158	160	161	140
微粒子の含量 (%)		13	14	15	14	13	14	13	13	3
レバリング時間		85	68	78	78	87	≥ 600	38	97	—
熔融性		4級	5級	4級	4級	4級	1級	5級	4級	—
耐熱性		◎	◎	○	◎	○	—*	×	×	—
T <sub>g</sub> (°C)	熱処理前	-37	-49	-49	-45	-46	-27	-49	-38	-60
	熱処理後	-44	-55	-55	-38	-52	-33	-55	-45	-30
折り曲 げ試験	熱処理前	○	○	○	○	○	×	○	○	○
	熱処理後	○	○	○	○	○	×	○	○	×
収縮率 (%)		0	0	0	0	0	0	0	0	5

## &lt;測定方法&gt;

## (1) S T i 及び S T e の測定方法

- 5 熱可塑性ウレタン樹脂粉末を190℃で2分間プレス成形し膜厚800～1200μmのフィルムを作成した。このフィルムを試料として、S T i 及び S T e は、熱機械分析装置「サーモフレックスTMA8140」及び「TAS100」（理学電機株式会社製）を使用し、熱機械分析針入方式（以下、TMAと記す）により求めた。TMAチャートにおいて、「J
- 10 I S K 7 1 2 1 - 1 9 8 7、P. 5、図3、階段状変化」の方法に準じて、S T i は補外ガラス転移開始温度（T i g、℃）と同じ方法で、S T e は補外ガラス転移終了温度（T e g、℃）と同じ方法でそれぞれ求めた（TMA測定条件：昇温速度5℃/分、荷重5g、針直径0.5mm。）。また、得られた樹脂粉末（F1）及び（F8）のTMAチャートを図1及び
- 15 図2にしめす。図中のTMA曲線（実線）の接線（破線）の交点の温度がS T i 及び S T e に相当する。 $\Delta S T = S T e - S T i$ である。

## (2) 熔融性

成形シートの金型面と、その裏面の熔融状態を目視で観察し、以下の5段階で評価した。

5 級：金型面は完全熔融。裏面は均一に溶解し、平坦であり、光沢がある状態。

4 級：金型面は完全熔融。裏面は均一に溶解しているが、やや凹凸がある。

3 級：金型面は完全熔融。裏面に一部パウダーの溶け残りが存在する状態。

2 級：金型面の熔融不十分。裏面は溶け残が多い。

1 級：全く熔融せず。

## 10 (3) レベリング時間

190℃に加熱したホットプレートにスリ鋼板をのせ、その上に試料粉末10～14mgをミクロスパチュラにとり落とす。落とす面積は4mm×8mmになるようにする。スリ鋼板に落とした試料粉末が完全に熔融して表面が光るようになるまでの時間(秒)を測定する。

## 15 (4) 耐熱性

成形シートを、循環乾燥機中に、130℃で24時間放置し、その状態を以下の3段階で目視評価した。

◎：変化なし、○：シボは流れていないが、グロスアップする、×：シボ流れ、グロスアップ有り。

## 20 (5) T<sub>g</sub>

DSC [型名：DSC220C、メーカー：セイコー電子工業(株)製] を使用し窒素中で測定した。測定前段階として常温から100℃まで昇温後-100℃まで降温した。再び-100℃から昇温速度毎分20℃で100℃まで昇温しながらその間に測定を行った。

## 25 (6) 数平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー [型名：HLC-8220、

メーカー：東ソー（株）製] を使用し溶媒にN，N－ジメチルフォルムアミドを用いて測定した。

(7) 体積平均粒径

5 マイクロトラックHRA粒度分析計9320-X100 [日機装（株）製] で測定した篩い下50%の粒子径の値である。

(8) 折り曲げ試験

成形シートを－35℃で1時間放置した後、180度に折り曲げ、折り曲げた個所の割れの有無を観察した。

割れが有り：×

10 割れが無し：○

(9) 収縮率

200mm×200mmのシートの表面に各辺から10mm内側に平行に基準線を記入した。2本の平行線の間隔を少なくとも3ヶ所以上正確に測定して縦、横それぞれの平均値を求めて原寸法とした。シートを110℃  
15 オープンに入れ、800時間経過後、オープンより取り出し、室温に24時間放置後再び寸法を測定し、下式より収縮率を求めた。

収縮率(%) =  $100 \times [\text{原寸法 (mm)} - \text{加熱後の寸法 (mm)}] / \text{原寸法 (mm)}$

20 産業上の利用可能性

本発明のポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料は下記の効果を有する。

1. 耐熱性に優れ、高温の耐熱試験においても試験後の表皮外観がグロスアップしたり、表皮のシボが流れたりすることがない。

25 2. 熱溶解性に優れるので、色ムラが無く、外観の優れた成形体を得ることができる。



3. 粉末の長期貯蔵安定性がよい。

4. 耐摩耗性に優れる成形体を得ることができる。

5. 本発明のインストルメントパネル表皮成形用材料である熱可塑性ポリウレタン樹脂は、 $-60^{\circ}\text{C}$ ～ $-35^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度を有する。この $T_g$ は熱処理を経てもこの範囲内にある。また、本発明の材料を用いて成形された成形体は低温下の折り曲げ試験でも割れが生じない。また、熱による収縮がなく成形の寸法精度を保つことができる。

6. 本発明のインストルメントパネル表皮は、上述の材料を使用するので、ティアライン以外の部分において開裂が起こりにくい性能を有する。

10 7. 本発明の製造方法は、上述の材料を用いて上述の本発明の表皮を好適に製造することができる。

8. さらに、スラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤用内部離型剤(C)を使用すると：

(1) ポリウレタンスキンと金型との離型性の付与特性に優れる。

15 (2) ポリウレタンスキンとポリウレタンフォームとの接着性に悪影響を及ぼさない。

(3) 耐ブリードアウト性に優れ、成形品の表面外観を損なわない。

20 上記効果を奏することから本発明のスラッシュ成形用材料から得られる成形体及び自動車内装用スラッシュ成形表皮は、インストルメントパネル、ドアトリムをはじめ自動車の各種内装材として極めて有用である。また、インストルメントパネル表皮のエアバッグドア部に開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有するインストルメントパネル表皮の製造に有用である。さらに、表皮付きソファ等インテリア家具等他の成形品への応用も可能である。

## 請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性ポリウレタン樹脂 (A) からなり、該樹脂 (A) の熱機械分析針入方式による軟化開始温度と軟化終了温度の差が 0 ~ 30℃であり、  
5 かつ軟化開始温度が 135 ~ 200℃であることを特徴とするスラッシュ成形用材料。

2. 前記樹脂 (A) が、対称構造を有するジイソシアネート (a 1) と、対称構造を有する低分子ジアミン (a 2)、及び、低分子ジオール (a 3) からなる群から選択される少なくとも 1 種とから構成される数平均分子量  
10 が 200 ~ 2000 のハードセグメント (A 1) と、数平均分子量が 500 ~ 5000 の高分子ジオール (a 4) からなるソフトセグメント (A 2) とを有するポリウレタン樹脂であり、樹脂 (A) 中のハードセグメントの含有量が 5 ~ 50 重量%であり、樹脂 (A) 中の芳香環含量が 35 重量%以下であり、芳香環含量とウレア基含量とが以下の関係式 (i) を満たす  
15 請求の範囲第 1 項記載の成形用材料。

$$-0.1x + 2.5 \leq y \leq -0.1x + 6 \quad (i)$$

[式中、x は樹脂 (A) 中の芳香環含量 (重量%)、y は樹脂 (A) 中のウレア基含量 (重量%) を表す。]

3. 前記樹脂 (A) 中の芳香環含量 x が 5 ~ 25 重量%であり、芳香環含量とウレア基含量 y とが以下の関係式 (i') を満たす請求の範囲第 2 項  
20 記載の成形用材料。

$$-0.1x + 3 \leq y \leq -0.1x + 5 \quad (i')$$

4. 前記ハードセグメント (A 1) が、対称構造を有するジイソシアネート (a 1) と、対称構造を有する低分子ジアミン (a 2) 及び対称構造を  
25 有する低分子ジオール (a 3') からなる群から選択される少なくとも 1 種とから構成される数平均分子量が 200 ~ 2000 のハードセグメント

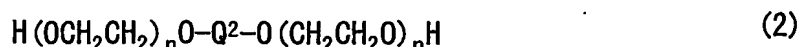
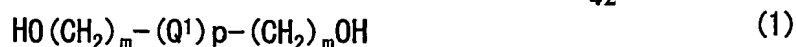
である請求の範囲第2項又は第3項記載の成形用材料。

5. 前記ジアミン(a2)が、炭素数2~18の直鎖アルキレンジアミン、ビス(2-アミノエチル)カーボネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、シクロヘキサン-1,4-ジアミン、p-キシリレンジアミン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジアミン及び4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタンからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第2項~第4項のいずれか記載の成形用材料。

6. 前記ジイソシアネート(a1)が、1,2-エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第2項~第5項のいずれか記載の成形用材料。

7. 前記ジアミン(a2)の残基が、前記ジイソシアネート(a1)の残基と同一の構造を有する請求の範囲第2項~第6項のいずれか記載の成形用材料。

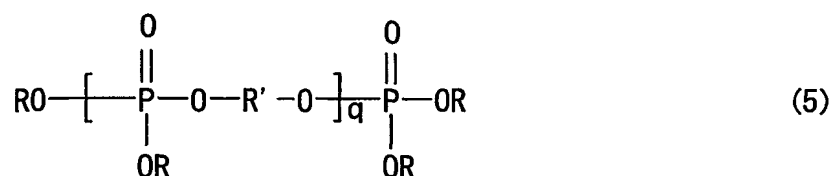
8. 前記ジオール(a3)が下記一般式(1)、(2)、(3)のいずれかで示されるジオールである請求の範囲第2項~第7項のいずれか記載の成形用材料。



[式(1)中、 $\text{Q}^1$ はメチレン基、1,4-シクロヘキシレン基または1,4-フェニレン基を表し、 $p$ は0または1、 $m$ は0または1~6の整数である(ただし、 $p$ が0の場合又は $\text{Q}^1$ が1,4-フェニレン基の場合は $m$ は1~6である。)。式(2)及び式(3)中、 $\text{Q}^2$ はビスフェノール類の残基又は1,4-フェニレン基を示す。 $n$ は1~3の整数を表す。式(3)中、 $k$ は1または2である。ただし $\text{Q}^2$ がビスフェノール類の残基の場合、 $k$ は1である。]

9. 前記樹脂(A)及び可塑剤(B)からなり、100~500 $\mu\text{m}$ の体積平均粒径を有し、かつ粒径が75 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の含量が20重量%以下の粉体である請求の範囲第1項~第8項のいずれか記載の成形用材料。

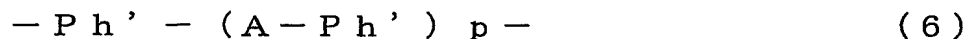
10. 前記可塑剤(B)が下記一般式(5)で示されるリン酸エステルである請求の範囲第9項記載の成形用材料。



[式中、Rはハロゲンで置換されていてもよい炭素数1~10の1価の炭化水素基であり、複数個のRは同一でも異なってもよい。R'はハロゲンで置換されていてもよい炭素数2~15の2価の有機基を表し、 $q$ は1~6の整数を表す。]

20 11. 一般式(5)におけるRがフェニル基、アルキルフェニル基、又は

ハロゲン置換フェニル基であり、R' が下記一般式 (6) で示される基である請求の範囲第 10 項記載の成形用材料。



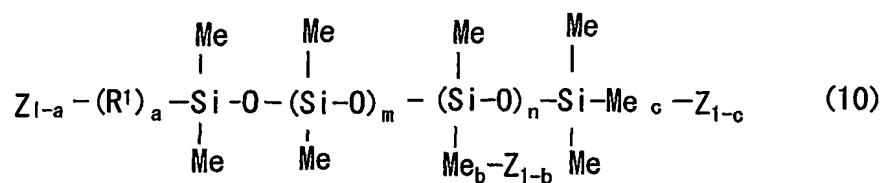
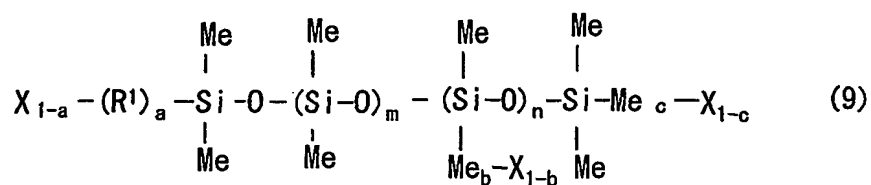
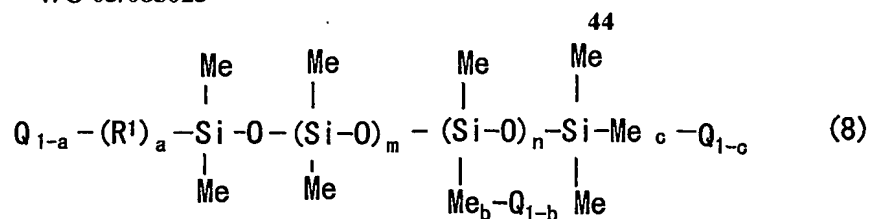
5 [式中、Ph' は 1, 4-フェニレン基、p は 0 又は 1、A は直接結合、メチレン基、イソプロピリデン基又は SO を表す。]

12. 前記可塑剤 (B) がポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステルである請求の範囲第 9 項記載の成形用材料。

13. さらに、一般式 (11) で表されるフッ素変性リン酸エステル (塩) (f) 及び下記極性基含有変性シリコーン (c) :

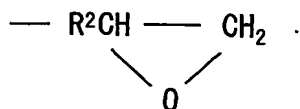
10 一般式 (8) で表されるカルボキシル変性オルガノポリシロキサン (c1)、一般式 (9) で表されるエポキシ変性オルガノポリシロキサン (c2) および一般式 (10) で表されるエーテル変性オルガノポリシロキサン (c3) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である極性基含有変性シリコーン (c)

15 からなる群から選択される少なくとも 1 種のものからなるスラッシュ成形ポリウレタン表皮形成材料用内部離型剤 (C) を含有してなる請求の範囲第 1 項～第 12 項のいずれか記載の成形用材料。



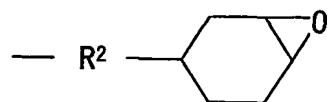
〔式（８）～（１０）中、Ｑは、 $-\text{R}^2\text{COOH}$ で表されるカルボキシル基、

Ｘは、



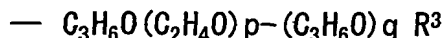
5

または



で表されるエポキシ基、

Zは、



で表されるポリエーテル基；R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルキル基、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキレン基、R<sup>3</sup>はH、炭素数1～4のアルキレン基もしくはアセチル基、Meはメチル基；a、bおよびcはそれぞれ0または1で、a=1、b=1のときはc=0；mおよびnは、(m+n)が10～200で、n/(m+n)が0～0.5を満足する数；pおよびqは、(p+q)が3～100で、p/(p+q)が0～0.6を満足する数を表す。

また、式(11)中、R<sup>f</sup>は炭素数4～20のパーフルオロアルキル基；

10 Dは $-CH_2CH(E)C_sH_{2s}-$ または $-SO_2N(R^4)C_tH_{2t}-$ で表される2価の有機基、ここでEはH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、ClまたはOR<sup>5</sup>(R<sup>5</sup>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COCH<sub>3</sub>、COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>またはCH<sub>2</sub>COOHもしくはその塩)、sは0～4の整数、R<sup>4</sup>は炭素数1～4のアルキル基、tは1～4の整数；rは2または3の整数を表す。]

15 14. 内部離型剤(C)は、カルボキシル変性オルガノポリシロキサン(c1)もしくはエーテル変性オルガノポリシロキサン(c3)単独か、カルボキシル変性オルガノポリシロキサン(c1)、エポキシ変性オルガノポリシロキサン(c2)及びエーテル変性オルガノポリシロキサン(c3)からなる群から選択される少なくとも1種とフッ素変性リン酸エステル(塩)(f)との組み合わせか、または、カルボキシル変性オルガノポリシロキサン(c1)とエーテル変性オルガノポリシロキサン(c3)との組み合わせからなる請求の範囲第13項記載の成形用材料。

15. 更に、添加剤(D)を含有してなる請求の範囲第1項～第14項のいずれか記載の成形用材料。

25 16. 請求の範囲第1項～第15項のいずれか記載のスラッシュ成形用材

料を加熱成形してなるスラッシュ成形体。

17. 請求の範囲第1項～第15項のいずれか記載のスラッシュ成形用材料を加熱成形してなる自動車内装用スラッシュ成形表皮。

5 18. 請求の範囲第17項記載のスラッシュ成形表皮からなる自動車内装材。

19. 前記樹脂(A)は、ガラス転移温度が $-60^{\circ}\text{C}$ ～ $-35^{\circ}\text{C}$ であり、開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有するインストルメントパネル表皮成形用の材料である請求の範囲第1項～第15項のいずれか記載のスラッシュ成形用材料。

10 20. 請求の範囲第19項記載の成形用材料を成形してなる、開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有する自動車用インストルメントパネル表皮。

21. 請求の範囲第19項記載の成形用材料を加熱成形する工程、及び、前記工程で得られた成形物に、エアバッグドア部開裂用のティアラインを  
15 意匠面に表れないように形成する工程

からなることを特徴とする、開裂用のティアラインが意匠面に表れないように形成されたエアバッグドア部を一体に有する自動車用インストルメントパネル表皮の製造方法。



図 1

1 / 1

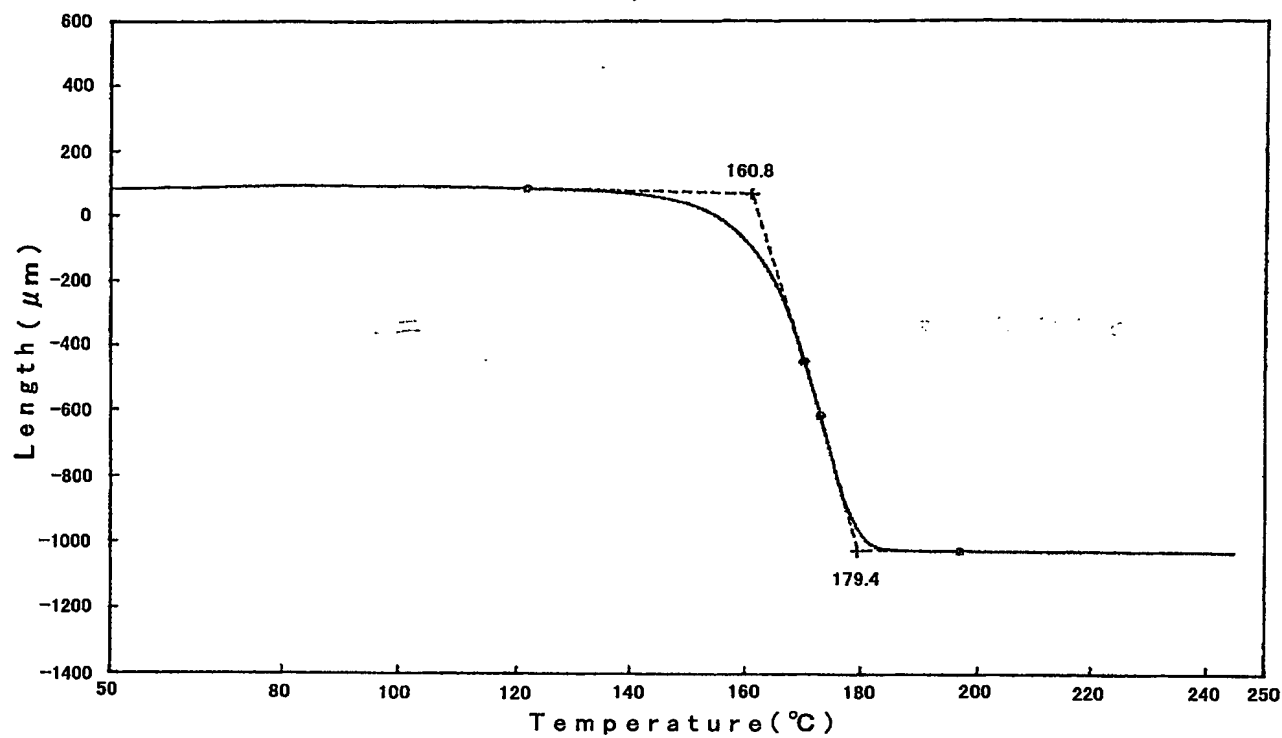
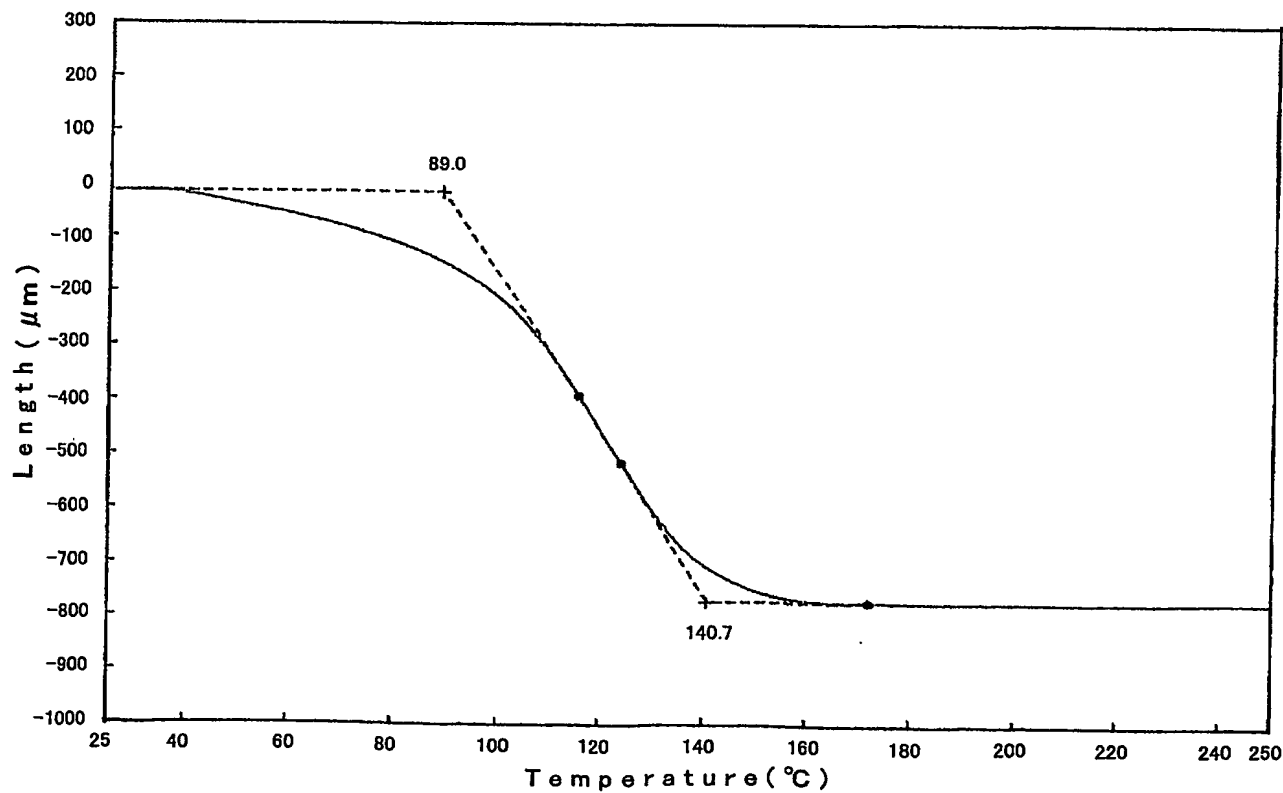


図 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04469

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/65, C08L75/04, B29C41/18, B60R21/20, B60K37/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/00-18/87, C08L1/00-101/16, B29C41/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-17033 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims; Par. Nos. [0003], [0006], [0009], [0014], [0022], [0023] & DE 19927967 A1 & FR 2780731 A1 & US 6177508 B1	1-9, 15-21 10-14
X Y	JP 11-49948 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 23 February, 1999 (23.02.99), Claims; Par. Nos. [0003], [0005], [0008], [0016] to [0018] & DE 19825228 A1 & FR 2764296 A1 & US 6057391 A	1-9, 15-21 10-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
08 July, 2003 (08.07.03)

Date of mailing of the international search report  
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04469

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-259369 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 29 September, 1998 (29.09.98), Claims; Par. Nos. [0044], [0048] (Family: none)	1-9, 15-21 10-14
Y	JP 2000-17032 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims; Par. Nos. [0045], [0062] (Family: none)	10-11
Y	JP 2000-103957 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims; Par. Nos. [0040] to [0044]; [0073] & DE 19942113 A1 & FR 2783835 A1 & US 2002/016436 A1	12
Y	JP 2001-106787 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 17 April, 2001 (17.04.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0008] to [0011] (Family: none)	13-14
Y	JP 2000-119393 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims; Par. Nos. [0002], [0009] to [0015] & KR 2000017263 A & US 6245852 B1	13-14
Y	JP 9-59385 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 04 March, 1997 (04.03.97), Claims; Par. Nos. [0006] to [0009], [0025] (Family: none)	13-14
Y	JP 1-126389 A (Dainichiseika Color & Chemical Mfg. Co., Ltd.), 18 May, 1989 (18.05.89), Claims; page 2, upper right column, line 6 to page 3, upper right column, line 9 (Family: none)	13-14
Y	JP 7-278162 A (Daikin Industries, Ltd.), 24 October, 1995 (24.10.95), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	13-14
Y	WO 95/00307 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 05 January, 1995 (05.01.95), Claims; page 1, lines 4 to 6 & DE 69417749 C & EP 705671 A1 & CN 1125920 A	13-14
Y	JP 5-301228 A (Daikin Industries, Ltd.), 16 November, 1993 (16.11.93), Par. Nos. [0001], [0013] to [0014], [0019] & DE 69330631 T & WO 93/22121 A1 & EP 597115 A1 & US 5525150 A1 & SG 54124 A	13-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04469

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 53-40052 A (Daikin Industries, Ltd.), 12 April, 1978 (12.04.78), Claims; page 1, lower right column, lines 11 to 14 (Family: none)	13-14
Y	JP 52-42550 A (Daikin Industries, Ltd.), 02 April, 1977 (02.04.77), Claims; page 1, lower right column, lines 7 to 10 & DE 2641898 A1 & FR 2324713 A & US 4118235 A & GB 1567327 A	13-14
Y	JP 52-39587 A (Daikin Industries, Ltd.), 26 March, 1977 (26.03.77), Claims; page 1, lower right column, lines 6 to 9 & DE 2641898 A1 & FR 2324713 A & US 4118235 A & GB 1567327 A	13-14
Y	JP 52-36588 A (Daikin Industries, Ltd.), 19 March, 1977 (19.03.77), Page 1, lower left column, lines 12 to 15; page 2, lower right column, line 4 to page 3, upper right column, line 3 & DE 2641898 A1 & FR 2324713 A & US 4118235 A & GB 1567327 A	13-14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/65, C08L75/04, B29C41/18, B60R21/20, B60K37/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/00-18/87, C08L1/00-101/16, B29C41/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-17033 A (三洋化成工業株式会社), 2000.01.18, 特許請求の範囲, [0003], [0006], [0009], [0014], [0022], [0023] &DE 19927967 A1 &FR 2780731 A1 &US 6177508 B1	1-9, 15-21 10-14
X Y	JP 11-49948 A (三洋化成工業株式会社), 1999.02.23,	1-9, 15-21 10-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.07.03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

4J

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	特許請求の範囲, [0003], [0005], [0008], [0016] - [0018] &DE 19825228 A1 &FR 2764296 A1 &US 6057391 A	
X Y	JP 10-259369 A (三洋化成工業株式会社), 1998. 09. 29, 特許請求の範囲, [0044], [0048] (ファミリーなし)	1-9, 15-21 10-14
Y	JP 2000-17032 A (三洋化成工業株式会社), 2000. 01. 18, 特許請求の範囲, [0045], [0062] (ファミリーなし)	10-11
Y	JP 2000-103957 A (三洋化成工業株式会社), 2000. 04. 11, 特許請求の範囲, [0040] - [0044], [0073] &DE 19942113 A1 &FR 2783835 A1 &US 2002/016436 A1	12
Y	JP 2001-106787 A (信越化学工業株式会社), 2001. 04. 17, 特許請求の範囲, [0001], [0008] - [0011] (ファミリーなし)	13-14
Y	JP 2000-119393 A (信越化学工業株式会社), 2000. 04. 25, 特許請求の範囲, [0002], [0009] - [0015] &KR 2000017263 A &US 6245852 B1	13-14
Y	JP 9-59385 A (日本ユニカー株式会社), 1997. 03. 04, 特許請求の範囲, [0006] - [0009], [0025] (ファミリーなし)	13-14
Y	JP 1-126389 A (大日精化工業株式会社), 1989. 05. 18, 特許請求の範囲, 2頁右上欄6行-3頁右上欄9行 (ファミリーなし)	13-14
Y	JP 7-278162 A (ダイキン工業株式会社),	13-14

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	1995. 10. 24, 特許請求の範囲, [0001] (ファミリーなし)	
Y	WO 95/00307 A1 (ダイキン工業株式会社), 1995. 01. 05, 特許請求の範囲, 1頁4-6行 &DE 69417749 C &EP 705671 A1 &CN 1125920 A	13-14
Y	JP 5-301228 A (ダイキン工業株式会社), 1993. 11. 16, [0001], [0013] - [0014], [0019] &DE 69330631 T &WO 93/22121 A1 &EP 597115 A1 &US 5525150 A1 &SG 54124 A	13-14
Y	JP 53-40052 A (ダイキン工業株式会社), 1978. 04. 12, 特許請求の範囲, 1頁右下欄11-14行 (ファミリーなし)	13-14
Y	JP 52-42550 A (ダイキン工業株式会社), 1977. 04. 02, 特許請求の範囲, 1頁右下欄7-10行 &DE 2641898 A1 &FR 2324713 A &US 4118235 A &GB 1567327 A	13-14
Y	JP 52-39587 A (ダイキン工業株式会社), 1977. 03. 26, 特許請求の範囲, 1頁右下欄6-9行 &DE 2641898 A1 &FR 2324713 A &US 4118235 A &GB 1567327 A	13-14
Y	JP 52-36588 A (ダイキン工業株式会社), 1977. 03. 19, 1頁左下欄12-15行, 2頁右下欄4行-3頁右上欄3行 &DE 2641898 A1 &FR 2324713 A &US 4118235 A &GB 1567327 A	13-14